










Thickener combinations for building products

Patent number: EP0630871
Publication date: 1994-12-28
Inventor: SCHERMANN WALTER DR (DE); MILLER DENNIS DR (DE); HILGENFELDT ECKHARD (DE); BOEHME-KOVAC JOZEF (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- international: C04B28/02; C04B24/38; C09D7/12; C04B28/02; C04B24/32; C04B24/38; C04B28/02; C04B24/16; C04B24/38; C04B28/02; C04B24/12; C04B24/38; C04B28/02; C04B24/04; C04B24/38
- european: C04B24/38B; C04B28/02; C09D7/00D
Application number: EP19940109159 19940615
Priority number(s): DE19934320508 19930621

Also published as:

 US5470383 (A1)
 JP7166150 (A)
 DE4320508 (A1)
 EP0630871 (B1)

Cited documents:

 EP0390240
 EP0314118
 DE3920025
 EP0504870
 WO9203120
more >>

Report a data error here

Abstract of EP0630871

The invention relates to thickener combinations for building products comprising nonionic cellulose ethers soluble in water or aqueous surfactant solutions and selected surfactants or naphthalene sulphonic acid condensates.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 630 871 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.10.1998 Patentblatt 1998/44

(21) Anmeldenummer: 94109159.7

(22) Anmeldetag: 15.06.1994

(51) Int. Cl.⁶: **C04B 28/02**, C04B 24/38,
C09D 7/12
// (C04B28/02, 24:32, 24:38),
(C04B28/02, 24:16, 24:38),
(C04B28/02, 24:12, 24:38),
(C04B28/02, 24:04, 24:38)

(54) Verdickerkombinationen für Baustoffprodukte

Thickener combinations for building products

Combinaisons d'agents épaississants pour produits de construction

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 21.06.1993 DE 4320508

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.1994 Patentblatt 1994/52

(73) Patentinhaber: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Schermann, Walter, Dr.
D-55128 Mainz (DE)
- Miller, Dennis, Dr.
D-65779 Kelkheim (DE)
- Hilgenfeldt, Eckhard
D-65201 Wiesbaden (DE)

• Böhme-Kovac, Jozef
D-55278 Dexheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 314 118 EP-A- 0 390 240
EP-A- 0 504 870 WO-A-92/03120
DE-A- 3 920 025

- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 26, 26. Juni 1978, Columbus, Ohio, US; abstract no. 196432b, N. TANAKA ET AL. Seite 328 ; & JP-A-52 102 366 (ID.)
- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 18, 2. November 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 160386m, M. TANAKA ET AL. Seite 393 ; & JP-A-6 236 055 (ID.)
- DATABASE WPI Week 7937, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-67105B & JP-A-54 099 135 (DAINIPPON TORYO KK)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 630 871 B1

Beschreibung

Bekannt sind synergistische Verdickungseffekte von Mischungen aus wasserlöslichen ionogenen und nicht-ionogenen Polymeren, z.B. Hydroxyethyl- und Natrium-Carboxymethylcellulosen. Die Verdickungswirkung hängt vom Molekulargewicht des Celluloseethers, Art des Substituenten, dem jeweiligen Substitutionsgrad sowie der eingesetzten Menge ab.

Ebenfalls bekannt ist, daß durch entsprechende Modifizierung eines Celluloseethers Makrotenside mit verändertem rheologischen Verhalten hergestellt werden können (Nonionic Polymer Surfactants, L.M. Landoll, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 20, 443-455 (1982), John Wiley & Sons, Inc. N.Y.).

Ferner wird eine Wechselwirkung zwischen Na-Dodecylsulfat (SDS) und Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC) (I. Nahrungsbauer, Progr. Colloid Poly. Sci. 84, 200-205 (1991)) respektive Methylhydroxyethylcellulose (J.-E. Löfroth, L. Johansson, A.-C. Normann und K. Wettström, Prog. Colloid Poly. Sci. 84, 73-77 (1992)) beschrieben.

Es ist weiter bekannt, daß partiell hydrophobierte Celluloseether mit herkömmlichen Tensiden von niedrigerem Molekulargewicht in Wechselwirkung treten können. Sie führen entweder zu einer Zu- oder Abnahme der Viskosität. Im einzelnen werden Wechselwirkungen von partiell hydrophobierter Hydroxyethylcellulose (HM-HEC) mit Tensiden in der Literatur veröffentlicht:

- Zunahme der Viskosität bei Zusatz von anionischem Na-Oleat (R.A. Gelman and H.-G. Barth, Polymer. Mater. Sci., Eng. 51, 556-560, 1987)
- Abnahme der Viskosität bei Zusatz von nicht-ionischem Oktylphenoloxethylat mit 67 % EO (R.A. Gelman, Int. Dissolving Pulps Conf., Genf 1987)
- Zunahme der Viskosität bei Zusatz von anionischem Na-Dodecylsulfat (SDS).

Der Einfluß von SDS ist anders als der von Gelman mit Na-Oleat gefundene Effekt. Mit SDS erreicht der Effekt bei der kritischen Mizellbildungskonzentration des Tensides sein Maximum. Bei höheren Konzentrationen wird er zunehmend schwächer. Mit nicht-modifizierter Hydroxyethylcellulose (HEC) hat Na-Dodecylsulfat (SDS) keine Wechselwirkung (R. Tanaka, J. Meadows, G.O. Phillips und P.A. Williams, Carbohydrate Polymers, 12, 443-459 (1990)).

Ferner werden Wechselwirkungen von partiell hydrophobierter Hydroxyethylcellulose (HM-HEC) mit anionischen Tensiden, wie Na-Hexanoat, Na-Oktanoat, Na-Decanoat, Na-Dodecanoat, Na-Decylsulfat und mit nicht-ionischen Tensiden vom Typ Alkylpoly(oxyethylen)-Ether mit C₁₁, C₁₃-Kettenlänge und 8EO-Einheiten beschrieben (R. Tanaka, J. Meadows, P.A. Williams und G.O. Phillips, Macromolecules 1992, 25, 1304-1310). Ebenso ist diese neue Klasse der nicht-ionogenen "hydrophob modifizierten" wasserlöslichen Cellulosederivate mit niedrigem Hydrophobierungsgrad in wissenschaftliches Interesse bzgl. qualitativer Modellvorstellungen über das Wirkungsprinzip gerückt (E.D. Goddard, J. Coll. Int. Sci., Vol. 152, No. 2 (1992), 578-581).

Ebenso spiegelt die zahlreiche Patentliteratur die Aktivitäten auf dem Sektor der partiell hydrophobierten Cellulosederivate (DE-A-3 004 161, EP-A-0 426 086, EP-A-0 384 167, EP-A-390 240) wieder.

Es besteht der Wunsch nach einer kostengünstigen und einfachen Methode, durch Verdickerkombinationen erzielbare Verbesserungen, z.B. in der Verarbeitungsrheologie von Baustoffen, wirkungsvoll einzusetzen und dadurch das herkömmliche Eigenschaftsprofil der ursprünglichen Basisverdicker, d.h. der nicht-modifizierten Cellulosederivate zu erweitern.

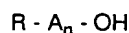
Pauschal sind die Wechselwirkungen von partiell hydrophobierter Hydroxyethylcellulose (HM-HEC) mit Tensiden bekannt, wobei es, wie zuvor beschrieben, zu einer Zunahme oder zu einer Abnahme der Viskosität kommen kann. Die Art des rheologischen Effektes hängt u.a. von der Konzentration und der chemischen Struktur des zugesetzten Tensides ab. Unter anderem sind noch Einflußparameter des Baustoffproduktes zu berücksichtigen. Diese Einflüsse können nicht theoretisch vorhergesagt werden.

Überraschend wurde nun gefunden, daß mit Verdickerkombinationen aus wasserlöslichen, nichtionischen Celluloseethern und ausgewählten Tensiden oder Naphthalinsulfonsäure-Kondensaten anwendungsrelevante Verbesserungen in den Verarbeitungseigenschaften von Baustoffprodukten erzielt werden können.

Die Aufgabe bestand in der Zurverfügungstellung einer kostengünstigen Verdickermischung, die bei möglichst geringem Anteil an Emulgator akzeptable Verdickereigenschaften aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind Verdickerkombinationen für Baustoffprodukte enthaltend mindestens einen in Wasser bzw. wäßrigen Tensidlösungen löslichen, nichtionischen Celluloseether (Komponente I), der mit mindestens einem Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und als Komponente II 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten I und II,

a) mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel



worin

R gleich C₈-C₂₂-Alkyl, bevorzugt C₁₁-C₁₈-Alkyl, C₈-C₂₂-Alkenyl, bevorzugt C₁₁-C₂₂-Alkenyl oder C₈-C₁₂-Alkaryl ist,

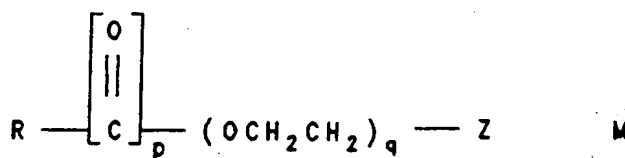
A die Gruppe OCH₂CH₂ oder OCH(CH₃)CH₂ bedeutet und

n eine Zahl von 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 5, darstellt

oder

b) mindestens ein anionisches Tensid, bestehend aus:

b₁) mindestens einem Ethersulfat, Ethersulfonat, Ethercarboxylat und/oder Isethionat der Formel



worin

R gleich C₈-C₂₂-Alkyl, bevorzugt C₁₁-C₁₈-Alkyl oder C₈-C₂₂-Alkenyl, bevorzugt C₁₁-C₂₂-Alkenyl oder C₈-C₁₂-Alkaryl,

Z eine Gruppe der Formel OSO₃[⊖], SO₃[⊖] oder OCO₂[⊖],

M ein Alkalimetallion oder Triethanolammoniumion,

p entweder 0 oder 1 und

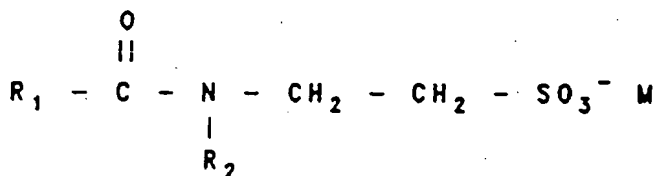
q eine Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 bedeuten,

oder

b₂) mindestens einem Olefinsulfonat Na-Salz, einem primären oder sekundären Alkansulfonat oder einem primären oder sekundären Alkyl-Arylsulfonat,

oder

b₃) mindestens einem Taurid und/oder Methyltaurid der Formel



worin

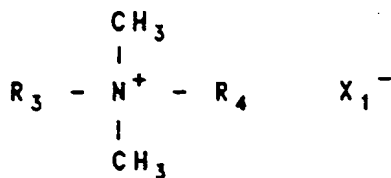
R₁ gleich C₈-C₁₈-Alkyl, bevorzugt C₁₁-C₁₈-Alkyl oder C₈-C₁₈-Alkenyl, bevorzugt C₁₁-C₁₈-Alkenyl,

R₂ gleich Wasserstoff oder Methyl und

M ein Alkalimetallion oder Triethanolammoniumion bedeuten

oder

c) mindestens ein kationisches Tensid der Formel



worin

R₃ gleich C₈-C₂₀-Alkyl

R₄ gleich Wasserstoff, Methyl, Benzyl oder C₈-C₂₀-Alkyl

X₁⁻ = Halogenion, Acetation, Lactation oder Methylsulfation bedeuten

oder

d) mindestens ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat.

Die als Komponente I eingesetzten Celluloseether sind üblicherweise nichtionische, mindestens zu 1 Gew.-% in Wasser bzw. wäßrigen Tensidlösungen bei 20°C lösliche Celluloseether.

Derartige Celluloseether besitzen bevorzugt eine Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Ethylhydroxyethylsubstitution, besonders bevorzugt eine Hydroxyethyl- oder Ethylhydroxyethylsubstitution (= Celluloseethersubstrat) und eine weitere Substitution durch mindestens einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 36, bevorzugt 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, in einer Menge zwischen 0,2 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Celluloseethersubstrat.

Die als Komponente I eingesetzten Celluloseether besitzen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht (\overline{M}_w) von 10 000 bis 500 000.

Jeder nichtionische, wasserlösliche Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Ethylhydroxyethylcelluloseether kann als Celluloseethersubstrat zur Bildung der erfindungsgemäß verwendeten Celluloseether eingesetzt werden. So können z.B. Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose modifiziert werden. Die Menge an den vorgenannten Substituenten scheint unkritisch zu sein, solange genügend vorhanden ist, um sicherzustellen, daß der Celluloseether in Wasser bzw. wäßrigen Tensidlösungen löslich ist.

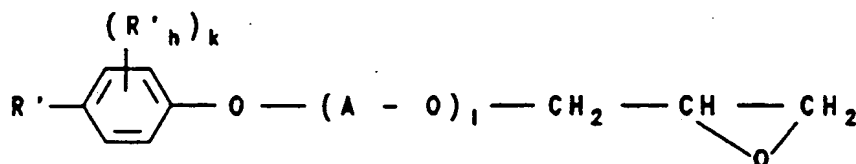
Das bevorzugte Celluloseethersubstrat ist Hydroxyethylcellulose (HEC) oder Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC).

Die zuvor genannten Celluloseethersubstrate sind mit einem oder mehreren Kohlenwasserstoffradikalen mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 24 Kohlenstoffatomen substituiert. Diese partielle Hydrophobierung erfolgt nur in dem Ausmaß, daß die Löslichkeit der erfindungsgemäß eingesetzten Celluloseether in Wasser bzw. wäßrigen Tensid-Lösungen weiterhin gegeben ist. Üblicherweise werden die hydrophoben Substituenten in einer Menge zwischen 0,2 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Celluloseethersubstrat, eingesetzt. Zur partiellen Hydrophobierung eignen sich verschiedene Reagenzien.

Hierzu zählen sowohl C₈-C₃₆-Alkylhalogenide, C₈-C₃₆-Alkylarylhalogenide, C₈-C₃₆-Alkylepoxyde, C₈-C₃₆-Alkylarylglycidylether als auch C₈-C₃₆-Alkylglycidylether.

Bei den Alkylepoxiden werden bevorzugt Verbindungen mit einer Kettenlänge von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Verbindungen mit folgender Kohlenstoffkettenlänge eingesetzt: C₁₀, C₁₂, C₁₄ und C₂₀-C₂₄. Zu den mit Alkylepoxiden partiell hydrophobierten Celluloseethern zählen insbesondere die entsprechenden Hydroxyethylcelluloseether (HEC), wie sie in DE-A-30 04 161 beschrieben sind.

Die verwendeten Alkylarylglycidylether lassen sich durch folgende Formel darstellen:



worin

R' und R'_h unabhängig voneinander Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 25 Kohlenstoffatome sind, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in dem Glycidylether zwischen 8 und 36, bevorzugt zwischen 10 und 24 liegt,

k Null oder Eins ist,

A eine Gruppe der Formel CH_2CH_2 oder $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ist und

l eine Zahl von null bis 6, bevorzugt 1 bis 4 bedeutet.

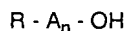
Zu den mit Alkylarylglycidylethern partiell hydrophobierten Celluloseethern zählen insbesondere Hydroxyethylcelluloseether (HEC) und Ethylhydroxyethylcelluloseether (EHEC), wie sie in EP-A-0 384 167, EP-A-0 390 240 und EP-A-0 426 086 beschrieben sind. Von den dort beschriebenen Alkylarylglycidylethern werden bevorzugt C_{10} - C_{24} -Alkylarylglycidylether, besonders bevorzugt Nonylphenylglycidylether, Dinonylphenylglycidylether, Dodecylphenylglycidylether sowie deren entsprechenden ethoxylierten oder propoxylierten Verbindungen eingesetzt.

Bei den partiell hydrophobierten Hydroxyethylcelluloseethern (HEC) sind die molaren Substitutionsgrade $\text{MS}(\text{EO})$ bevorzugt von 1,5 bis 3,3 und die durchschnittlichen Substitutionsgraden $\text{DS}(\text{EO})$ bevorzugt von 0,8 bis 2,2. Bei den partiell hydrophobierten Ethylhydroxyethylcelluloseethern (EHEC) sind die molaren Substitutionsgrade $\text{DS}(\text{Ethyl})$ bevorzugt von 0,5 bis 1,5, die molaren Substitutionsgrade $\text{MS}(\text{EO})$ bevorzugt von 0,5 bis 2,8 und die durchschnittlichen Substitutionsgrade $\text{DS}(\text{EO})$ bevorzugt von 0,5 bis 2,0.

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Celluloseether sind dem Fachmann bekannt. Die erfindungsgemäß verwendeten Celluloseether können nach praktisch den gleichen Methoden hergestellt werden. Die bevorzugte Arbeitsweise zur Herstellung dieser Celluloseether umfasst das Aufschlännen des Celluloseethersubstrats in einem inerten organischen Verdünnungsmittel, z.B. einem niederen aliphatischen Alkohol, Keton oder Kohlenwasserstoff und den Zusatz einer Lösung eines Alkalimetallhydroxids zu der erhaltenen Aufschlammung bei Raumtemperatur. Wenn das Celluloseethersubstrat gründlich benetzt und durch das Alkali gequollen ist, erfolgt die partielle Hydrophobierung durch Zugabe des Kohlenwasserstoffradikals in Form eines Halogenids, Epoxids oder Glycidylethers und die Reaktion wird bis zum Ende fortgesetzt. Restliches Alkali wird dann neutralisiert und das Produkt gewonnen, mit inerten Verdünnungsmitteln gewaschen und getrocknet.

Als Komponente II werden nichtionische Tenside (Komponente IIa), anionische Tenside (Komponente IIb), kationische Tenside (Komponente IIc) oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (Komponente IId) eingesetzt.

Die nichtionischen Tenside besitzen die Formel



worin

R gleich C_8 - C_{22} -Alkyl, bevorzugt C_{11} - C_{18} -Alkyl, C_8 - C_{22} -Alkenyl, bevorzugt C_{11} - C_{22} -Alkenyl oder C_8 - C_{12} -Alkaryl ist,

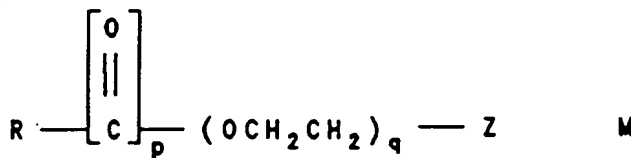
A die Gruppe OCH_2CH_2 oder $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ bedeutet und

n eine Zahl von 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 5, darstellt.

Beispielhaft für derartige Tenside seien die Komponenten II 1 bis II 5 aus der Gruppe a genannt, welche nachstehend auf Seite 15 aufgeführt sind.

Die entsprechend Komponente IIb eingesetzten anionischen Tenside bestehen aus:

b₁) einem Ethersulfat, Ethersulfonat, Ethercarboxylat und/oder Isethionat der Formel



worin

R gleich C_8 - C_{22} -Alkyl, bevorzugt C_{11} - C_{18} -Alkyl oder C_8 - C_{22} -Alkenyl, bevorzugt C_{11} - C_{22} -Alkenyl oder C_8 - C_{22} -Alkaryl,

Z eine Gruppe der Formel OSO_3^\ominus , SO_3^\ominus oder OCO_2^\ominus .

M ein Alkalimetallion oder Triethanolammoniumion,
 p entweder 0 oder 1 und
 q eine Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 bedeuten;

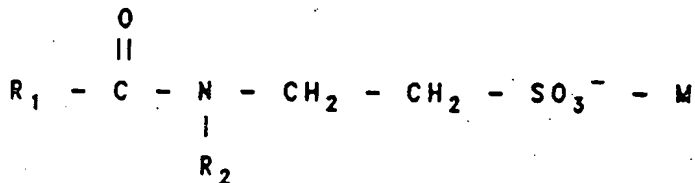
beispielhaft für derartige Tenside seien die Komponenten II 7, II 11 und II 13 aus Gruppe b₁ genannt, welche nachstehend auf Seite 15 aufgeführt sind; oder

b₂) einem Olefinsulfonat Na-Salz, einem primären oder sekundären Alkansulfonat oder einem primären oder sekundären Alkyl-Arylsulfonat;

beispielhaft für Tenside der Gruppe b₂ seien die Komponenten II 11 und II 14 genannt, die nachstehend auf Seite 15 aufgeführt sind;

oder

b₃) einem Taurid und/oder Methyltaurid der Formel



worin

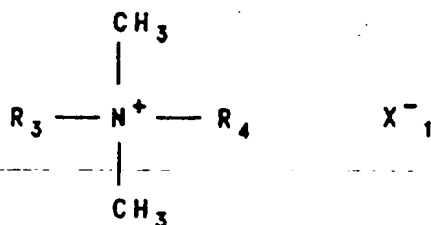
R₁ gleich C₈-C₁₈-Alkyl, bevorzugt C₁₁-C₁₈-Alkyl, C₈-C₁₈-Alkenyl, bevorzugt C₁₁-C₁₈-Alkenyl,

R₂ gleich Wasserstoff oder Methyl und

M ein Alkalimetallion oder Triethanolammoniumion bedeuten.

Beispielhaft für Tenside der Gruppe b₃ sei die Komponente II 6 genannt, welche nachstehend auf Seite 15 aufgeführt ist.

Die kationischen Tenside (Komponente c) besitzen die Formel



worin

R₃ gleich C₈-C₂₀-Alkyl

R₄ gleich Wasserstoff, Methyl, Benzyl oder C₈-C₂₀-Alkyl

X₁⁻ = Halogenion, Acetation, Lactation oder Methylsulfation bedeuten.

Beispielhaft für derartige Tenside seien die Komponenten II 8 und II 9 aus Gruppe c genannt, welche nachstehend auf Seite 15 aufgeführt sind.

Weiterhin eignen sich als Komponente II Naphthalinsulfonsäure-Kondensate (Komponente d). Hierbei handelt es sich im allgemeinen um wasserlösliche Polykondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze.

Die Kenndaten dieser wasserlöslichen Kondensationsprodukte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Eigenschaften	typische Daten
Lieferform	flüssig/pulverförmig
Wirksubstanz (%)	20-40 / 70-96
Na-Sulfatgeh. (%)	0 - 25
molare Masse	4 000 - 40 000
pH-Wert	6.5 - 11
Viskosität (23°C) der flüssigen Produkte	10 - 150 mPa · s

Die erfindungsgemäßen Verdickerkombinationen enthalten mindestens einen nichtionischen Celluloseether (Komponente I) und eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Komponenten IIa, IIb₁, IIb₂, IIb₃, IIc oder IId.

Bevorzugte Verdickerkombinationen enthalten Mischungen von Ethylhydroxyethylcelluloseethern und/oder Hydroxyethylcelluloseethern (Komponente I) mit nichtionischen Tensiden (Komponente IIa) oder anionischen Tensiden (Komponente IIb). Beispiele hierfür finden sich in den Tabelle auf den Seiten 16 und 17.

Der Anteil der Komponente II in den erfindungsgemäßen Verdickerkombinationen beträgt von 0,01 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten I und II. Diese Angaben beziehen sich auf den Wirkstoffgehalt der jeweiligen Verbindung der Komponente II.

Die zum Teil pulverförmigen bzw. granulatförmigen Verbindungen der Komponente II werden mit den pulverförmigen Celluloseethern der Komponente I je nach Anwendungsfall entweder physikalisch trocken gemischt oder direkt in Lösung gebracht und anschließend mit dem jeweiligen Baustoffprodukt vermischt. Sie können auch direkt in das jeweilige Baustoffprodukt eingemischt werden, wobei die Komponenten I und II entweder einzeln zugemischt werden oder man mischt zunächst die Komponenten I und II miteinander und gibt diese Mischung dann den Baustoffprodukten zu. Das Einarbeiten dieser Komponenten I und II in die Baustoffprodukte erfolgt durch übliche Rühr- und Mischprozesse.

Die Summe der Wirkstoffe der Komponenten I und II der Verdickerkombination in den Baustoffprodukten beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse der Baustoffprodukte.

Unter dem Begriff "Baustoffprodukte" werden im folgenden Spachtelmassen, z.B. Gipsputzmassen, Klebmittel, z.B. Zementfliesenkleber, Kunststoffputze, Fugenmassen, Maschinenputze, z.B. Gips-Kalk-Maschinenputz und andere Produkte dieser Art verstanden. Bevorzugte Verwendung finden die erfindungsgemäßen Verdickerkombinationen in Baustoffprodukten auf der Basis von Gips, Gips-Kalk, Kalk-Zement oder Zement. Eine weitere Gruppe bevorzugter Baustoffprodukte sind die Dispersionsfarben. Zur Erhöhung der Viskosität können diese Baustoffprodukte eine Mischung aus den obengenannten Verdickerkombinationen mit Methylhydroxyalkyl-, Na-Carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Na-Carboxymethylhydroxyethyl- und/oder Ethylhydroxyethylcelluloseethern enthalten.

Die erfindungsgemäßen Verdickerkombinationen zeigen in wäßrigem Medium eine starke Verdickung, die im Rotationsviskosimeter bei der dissipierten Energie (Scherbeanspruchung) von 10^2 und 10^4 Pa/s bei 20°C ermittelt wurde. Danach ist in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung der Verdickerkombination ein ausgeprägtes strukturoviskoses Verhalten zu beobachten, das sich ebenfalls auf die flüssig pastösen Baustoffprodukte überträgt.

Die Verbesserungen der Struktureigenschaften in Baustoffprodukten werden halbquantitativ bei der Anwendung bewertet. Sie liegen in der gesteigerten Verdickungswirkung, verbesserter Verarbeitbarkeit durch Nutzung der hydrophilen Basiseigenschaften der erfindungsgemäß eingesetzten Celluloseether. Die Klebeneigung am Arbeitsgerät, die oftmals bei Einsatz hochmolekularer Celluloseether beobachtet wird, wird reduziert. Weitere Vorteile sind in der besseren und leichteren Verteilbarkeit der Baustoffmasse zu sehen. Bei den Versuchen wurde eine gute Knotenauflösung bei Kurzzeit-Mischprozessen festgestellt. Die hohe "low-shear"-Verdickung korreliert mit hoher Wasserretention - auch bei erhöhten Verarbeitungstemperaturen.

Schließlich erweisen sich die Verdickerkombinationen aus Celluloseethern der Komponente I und Verbindungen der Komponente II als vorteilhaft in Dispersionsfarben, da hohe Verdickungsleistung, reduziertes Absetzen der Füllstoffe durch hohe "low shear"-Viskositäten und damit Reduzierung der Synärese-Erscheinungen/erhöhte Lagerstabilität erfolgen. Ferner resultiert eine geminderte Spritzneigung, d.h. die Verdickerkombination bewirkt günstigere Anwendungseigenschaften als z.B. ein HEC-Verdicker allein.

Sie bestehen u.a. darin, daß synergistische Verdickungen im wäßrigen Medium z.B. im "low-shear"-Bereich erhalten werden und dennoch die hauptsächlich vom Molekulargewicht des betreffenden Celluloseethers der Komponente I herührenden viskoelastischen Eigenschaften positiv im "high shear"-Bereich, d.h. z.B. der Bearbeitungsphase einer

Dispersionsfarbe oder einer Spachtelmasse, genutzt werden können. Zusätzliche Effekte, herrührend von der organischen Tensidkomponente, sind dabei mit eingeschlossen.

Beispiele:

Als wasserlösliche, nichtionische Celluloseether (Komponente I) werden folgende Produkte eingesetzt:				
Probenbezeichnung	Celluloseether	Viskosität (mPa · s) der 1%igen wäßrigen Lösung bei 20°C und 100 Pa/s	durchschnittl. Substi- tutions- grad/DS(OCH ₃)	molarer Substitutions- grad/MS(EO)
A	"MHEC 10 ⁴ "	410	1,5	0,11
B	"HEC 10 ⁴ "	340	--	2,3
			Hydrophobierung	
C	Makrotensid C**) HEC	370	hydrophob modifi- ziert durch Alkylgrup- pen gemäß DE-A-3 004 161	
D	Makrotensid D***) EHEC	380	hydrophob modifi- ziert gemäß EP-A-0 390 240	
E	Makrotensid E****) HEC	1240	hydrophob modifi- ziert durch Alkylaryl- glycidylether gemäß EP-A-0 384 167	

Die Proben A und B sind Vergleichsproben.

* Anmerkung: Die Kernzahl 10⁴ bedeutet, daß die 2 %ige wäßrige Lösung des betreffenden Celluloseethers 10.000 [mPa · s] Viskosität besitzt - gemessen mit dem Höppler-Kugellaviskosimeter.

Die Proben C, D und E sind erfindungsgemäß verwendete Celluloseether.

**) ®Natrosol Plus C (Aqualon Company)

***) ®Bermocoll EH M 100 (Berol Nobel Stenungsund AB)

****) ®Cellosize Spatterguard 100 (Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc.)

Kenndaten der eingesetzten Komponenten II (siehe auch Beispiele)		
Komponente II	Gruppe	Bezeichnung
1	a	i-C ₁₃ -Alkohol + 3 Mol EO
2	a	i-C ₁₃ -Alkohol + 6 Mol EO
3	a	Nonylphenol + 6 Mol EO
4	a	Tributylphenol + 6 Mol EO
5	a	C _{14/15} -Oxoalkohol + 4 Mol EO
6	b ₃	Oleylethyltaurid
7	b ₁	Alkylethercarboxylat
8	c	(C ₁₀ H ₂₂) ₂ (CH ₃) ₂ NCl
9	c	(C ₁₈ H ₃₇) ₂ (CH ₃) ₂ NCl

(fortgesetzt)

Kenndaten der eingesetzten Komponenten II (siehe auch Beispiele)		
Komponente II	Gruppe	Bezeichnung
10	a	C ₁₁ -Oxoalkohol + 3 Mol EO
11	b ₂	sekundäres Alkansulfonat Na-Salz
12	b ₁	C ₁₂ /C ₁₄ Alkyldiglykolethersulfat Na-Salz
13	b ₁	C ₁₂ /C ₁₄ Alkyltriglykolethersulfat Na-Salz
14	b ₂	C ₁₄ /C ₁₆ - α -Olefinsulfonat Na-Salz
15	d	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat
16	d	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat

Beispiele für Verdickerkombinationen			
Beispiel	Komponente I	Komponente II	Viskosität (mPa · s)
1	Probe C	-	370
2	"	1	1 110
3	"	2	745
4	"	3	650
5	"	4	625
6	"	5	1 840
7	"	6	1 430
8	"	7	580
9	"	8	680
10	"	9	790
11	"	10	1 150
12	"	11	1 300
13	"	12	3 000
14	"	13	1 740
15	"	14	2 100
16	"	15	1 870
17	"	16	> 10 000
18	Probe D	-	410
19	"	1	540
20	"	6	870
21	"	12	3 980
22	"	13	840
23	"	14	540
24	"	15	890

(fortgesetzt)

Beispiele für Verdickerkombinationen			
Beispiel	Komponente I	Komponente II	Viskosität (mPa · s)
25	"	16	1 550
26	Probe E	-	1 230
27	"	1	1 360
28	"	3	1 260
29	"	5	1 990
30	"	9	1 550

Die Viskosität wird bei 10^2 Pa/s, 20°C in 1 gew.-%iger wäßriger Lösung gemessen. Das Gewichtsverhältnis Komponente I:Komponente II beträgt 10:1.

Die Herstellung der Dispersionsfarben erfolgt gemäß den nachfolgenden Rezepturen 1 und 2. Um den Wirkungseffekt bzgl. der Spritzneigung zu verfolgen, wurden hier mit Absicht geringere Mengen an Verdickerkombination eingesetzt. Das Spritz- und Kleckerverhalten wurde mit einer mechanisierten Laborprüfmaschine untersucht, bei der die mit einer definierten Farbenmenge beladene Farbenrolle waagrecht über ein Farbenabstreifgitter definiert bzgl. Geschwindigkeit und Anpreßdruck geführt und die Farbenspritzer auf einem weiter unten liegenden schwarzen Karton aufgefangen werden. Spritzteilchenanzahl und -größe werden halbquantitativ beurteilt.

Rezeptur 1 Dispersionsfarben (Angaben in Gew.-Teilen)				
Beispiel	1	2	3	4
Wasser	170,5	170,5	170,5	170,5
Konserv.-Mittel	1	1	1	1
Dispergiermittel	10	10	10	10
Probe C	1,7	1,7	1,7	1,7
Komp. II	-0,17 Gew.-T.	16 0,17 Gew.-T.	15 0,17 Gew.-T.	6 0,17 Gew.-T.
TiO ₂	37,5	37,5	37,5	37,5
Füllstoffe	237,5	237,5	237,5	237,5
NaOH/10%ig	0,5	0,5	0,5	0,5
Styrolacrylat-Dispersion***)	45	45	45	45
Filmbildner	2	2	2	2
Viskosität (mPa · s) ^{*)}	4 500 (1 100)	3 000 (1 100)	3 500 (900)	3 000 (800)
Auswertung**)	7	5	5	6

*) Brookfield-Viskosimeter, Spindel 6 bei 10 und 100 UpM (Angabe in Klammern)

**) relative Einstufung: kein ("1") ... ("10") starkes Spritzen/Kleckern

***) Mowilith DM 611 (Hoechst AG)

Rezeptur 2 Dispersionsfarben (Angaben in Gewichtsteilen)					
Beispiel	5	6	7	8	9
Wasser	170,5	170,5	170,5	170,5	170,5
Konserv.-Mittel	1	1	1	1	1
Dispergiermittel	10	10	10	10	10
Probe C	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Komp. II	-	16 0,17 Gew.-T	15 0,17 Gew.-T	14 0,17 Gew.-T	6 0,17 Gew.-T
TiO ₂	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Füllstoffe	237,5	237,5	237,5	237,5	237,5
NaOH/10%ig	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer ^{***})	45	45	45	45	45
Viskosität (mPa · s) ^{*)}	2 000 (600)	2 500 (850)	3 000 (950)	3 000 (850)	2 500 (700)
Auswertung ^{**})	3	2	2	3	2

^{*)} Brookfield-Viskosimeter, Spindel 6 bei 10 und 100 UpM (Angabe in Klammern) Dispersionsfarbe 1 Tag konditioniert bei 23°C

^{**}) relative Einstufung: kein ("1") ... ("10") starkes Spritzen/Kleckern

^{***}) Mowilith DM 1290 (Hoechst AG)

Beispiele für synergistische Wirkungsweise der Verdickerkombination im Baustoffprodukt Gipsspachtelmasse

Rezeptur 3: Verdickerkombination in Gipsspachtelmassen (Angaben in Gew.-Teilen)					
Beispiel	10	11	12	13	14
Modellgips ^{*)}	200,0	200,0	200,0	200,0	200,0
Verzögerer ^{**})	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Probe C	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
Komp. II Zusatz als	-0,1 Gew.-T.	6 0,1 Gew.-T.	14 0,1 Gew.-T.	15 0,1 Gew.-T.	16 0,1 Gew.-T.
Wasser	94	94	94	94	94
Beurteilung					
Andickung	ganz schwach ohne Verdickungsberg	sehr stark ausgeprägt	schwach, ähnl. wie Vers. Nr. 10	schwach, ähnl. Vers. Nr. 10	schwach, ähnl. wie Vers.Nr. 10
Klumpenbildg. ^{*)}	wenig	keine	keine	keine	keine
Struktur ⁺⁺⁾	2	1+	3	4	4

^{*)} β -Halbhydratgips, feingemahlen

^{**}) Zeliquid GA (Hoechst AG)

^{*)} Mischzeit 1 Minute, manuell

⁺⁺⁾ Schulnotensystem: 1 = sehr gut, 6 = ungenügend

Der nach Beispiel 11 hergestellte Gipsspachtel zeigt eine starke (gewünschte) Verdickung, rasche Klumpenauflösung innerhalb kurzer Mischzeiten und sehr gute Strukturkonsistenz/Geschmeidigkeit.

Beispiele für synergistische Wirkungsweise der Verdickerkombination im Baustoffprodukt Gips-Kalk-Maschinenputz

Rezeptur 4: Verdickerkombination in Gips-Kalk-Maschinenputz (Angaben in Gew.-Teilen)						
Beispiel	15	16	17	18	19	20
G-K-MP-Grundmischung ^{*)}	200	200	200	200	200	200
Probe C	0,4	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Komp. II, Zusatz als	-	6 0,04 Gew.-T.	14 0,04 Gew.-T.	15 0,04 Gew.-T.	16 0,04 Gew.-T.	1 0,04 Gew.-T.
Wasser	72	72	72	72	72	72
Beurteilung						
Andickung	schwach in ca. 8 Sek.	schwach in 8-10 Sek.	schwach in 8-10 Sek.	stark 8 Sek.	stark 8-10 Sek.	mittel 8-10 Sek.
Klumpenbildung ^{*)}	einige	einige	einige	wenige	wenige	wenige
Struktur ⁺⁺⁾	3	1	2	1	2	2-

^{*)} ca. 40 Gew.-Teile Gips

7 Gew.-Teile Kalkhydrat

Rest: Kalksandstein

^{*)} Rührzeit nur 20 Sekunden, manuell

⁺⁺⁾ Schulnotensystem: 1 = sehr gut; 6 = ungenügend

Die Gips-Kalk-Maschinenputze der Beispiele 16 und 18 schneiden bzgl. Struktur günstig ab. Die Beispiele 18 und 19 zeigen starke Andickungen bei kurzer Rührzeit.

Beispiele für synergistische Wirkungsweise der Verdickerkombination im Baustoffprodukt (Zementfliesenkleber)

Rezeptur 5: Verdickerkombination im Zementfliesenkleber (Angaben in Gew.-Teilen)					
Beispiel	21	22	23	24	25
Fliesenkleber-Grundgemisch ^{*)}	300	300	300	300	300
Probe C	1,5	1,35	1,35	1,35	1,35
Komp. II Zusatz	-	6 0,15 Gew.-Teile	14 0,15 Gew.-Teile	15 0,15 Gew.-Teile	16 0,15 Gew.-Teile
Wasser	66	66	66	66	66
Beurteilung					
Andickung		etwas stärker als Vers. Nr. 21	etwa wie Vers. Nr. 21	sehr starke Andickung	sehr starke Andickung
Struktur ⁺⁺⁾	4	4	3	1	1

^{*)} 40 Gew.-Teile Zement PZ 45 F 60 Gew.-Teile Sand diverser Kornung

⁺⁺⁾ Schulnotensystem: 1 = sehr gut, 6 = ungenügend

Die Verdickerkombinationen gemäß den Beispielen 24 und 25 verdicken sehr stark.

Beispiele für synergistische Wirkungsweise der Verdickerkombination im Baustoffprodukt (Gips-Kalk-Maschinenputz)

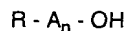
Beurteilung der temperaturabhängigen Wasserretention in Gips-Kalk-Maschinenputz nach DIN 18 555 bei 20°C und 40°C (Angaben in Gew.-Teilen)				
Beispiele	26	27	28	29
Gips-Kalk-Grundgemisch	1000	1000	1000	1000
Probe C	2	2	2	2
Komp. II (Nr. 6)	-	0,2	-	0,2
Wasser	360	260	260	360
Beurteilung				
Wasserretention	bei 20°C	bei 20°C	bei 40°C	bei 40°C
in (%)	97,95	98,30	97,31	97,64

Mit dem Celluloseether sowie der Verdickerkombination - mit reduziertem Anteil an Celluloseether - werden aufgrund des niedrigen Wasserfaktors und der günstigen Struktur hohe Wasserretentionen erzielt. Sie sind im untersuchten Temperaturbereich vergleichbar, d.h. unabhängig von der Verarbeitungstemperatur.

Patentansprüche

1. Verdickerkombination für Baustoffprodukte, enthaltend mindestens einen in Wasser bzw. wäßrigen Tensidlösungen löslichen, nicht-ionischen Celluloseether (Komponente I), der mit mindestens einem Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen substituiert ist, und als Komponente II 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten I und II,

a) mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel



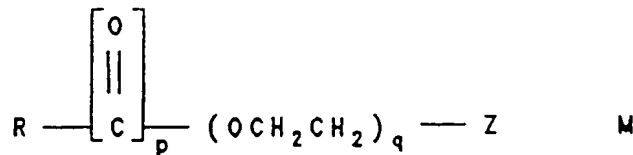
worin

R gleich C₈-C₂₂-Alkyl, C₈-C₂₂-Alkenyl oder C₈-C₁₂-Alkaryl,
A die Gruppe OCH₂CH₂ oder OCH(CH₃)CH₂ und
n eine Zahl von 1 bis 8

oder

b) mindestens ein anionisches Tensid bestehend aus

b1) mindestens einem Ethersulfat, Ethersulfonat, Ethercarboxylat und/oder Isethionat der Formel



worin

R gleich C₈-C₂₂-Alkyl oder C₈-C₂₂-Alkenyl oder C₈-C₁₂-Alkaryl,

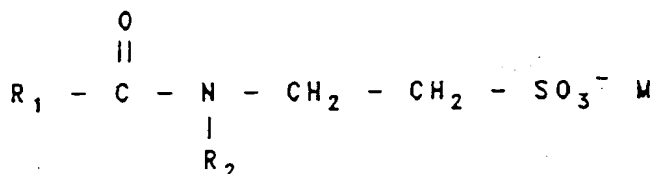
Z eine Gruppe der Formel OSO_3^- , SO_3^- oder OCO_2^- ,
 M ein Alkalimetallion oder Triethanolammoniumion,
 p entweder 0 oder 1 und
 q eine Zahl von 1 bis 5 bedeuten

oder

b2) mindestens einem Olefinsulfonat-Na-Salz, einem primären oder sekundären Alkansulfonat oder einem primären oder sekundären Alkyl-Arylsulfonat

oder

b3) mindestens einem Taurid und/oder Methyltaurid der Formel



worin

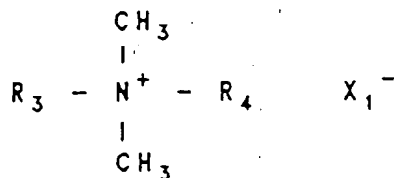
R^1 gleich C_8 - C_{18} -Alkyl oder C_8 - C_{18} -Alkenyl,

R^2 gleich Wasserstoff oder Methyl und

M ein Alkalimetallkation oder Triethanolammoniumion bedeuten

oder

c) mindestens ein kationisches Tensid der Formel



worin

R^3 gleich C_8 - C_{20} -Alkyl,

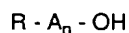
R^4 gleich Wasserstoff, Methyl, Benzyl oder C_8 - C_{20} -Alkyl und

X_1^- ein Halogenion, Acetation, Lactation oder Methylsulfation bedeuten

oder

d) mindestens ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat.

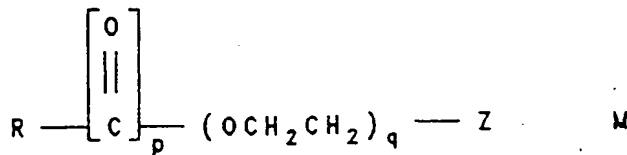
2. Verdickerkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem nichtionischen Tensid der Formel



R C_{11} - C_{18} -Alkyl, C_{11} - C_{22} -Alkenyl bedeutet und

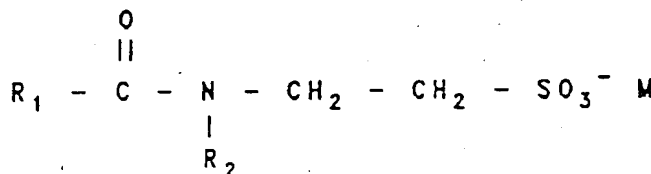
n eine Zahl von 2 bis 5 darstellt,

in dem Ethersulfat, Ethersulfonat, Ethercarboxylat und/oder Isethionat der Formel



R C₁₁-C₁₈-Alkyl oder C₁₁-C₂₂-Alkenyl bedeutet und
q eine Zahl von 2 bis 3 darstellt,

in dem Taurid und/oder Methyltaurid der Formel



R¹ C₁₁-C₁₈-Alkyl oder C₁₁-C₁₈-Alkenyl bedeutet.

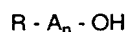
3. Verdickerkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Celluloseether (Komponente I) nichtionische, mindestens zu 1 Gew.-%, in Wasser bei 20°C, lösliche Celluloseether eingesetzt werden.
4. Verdickerkombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Celluloseether eine Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Ethylhydroxyethylsubstitution, bevorzugt eine Hydroxyethyl- oder Ethylhydroxyethylsubstitution (= Celluloseethersubstrat) und eine weitere Substitution durch mindestens einen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, in einer Menge zwischen 0,2 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Celluloseethersubstrat, besitzt.
5. Verdickerkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Substituenten des Celluloseethersubstrats sich von C₈-C₃₆-Alkylhalogeniden, C₈-C₃₆-Alkylarylhalogeniden, C₈-C₃₆-Alkylepoxiden, C₈-C₃₆-Alkylarylglycidylether oder C₈-C₃₆-Alkylglycidylether ableiten.
6. Verdickerkombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Celluloseether Hydroxyethylcelluloseether mit einem molaren Substitutionsgrad MS(EO) von 1,5 bis 3,3 und einem durchschnittlichen Substitutionsgrad DS(EO) von 0,8 bis 2,2 eingesetzt werden.
7. Verdickerkombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Celluloseether Ethylhydroxyethylcelluloseether mit einem molaren Substitutionsgrad DS(Ethyl) von 0,5 bis 1,5, einem molaren Substitutionsgrad MS(EO) von 0,5 bis 2,8 und einem durchschnittlichen Substitutionsgrad DS(EO) von 0,5 bis 2,0 eingesetzt werden.
8. Verdickerkombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Celluloseether (Komponente I) ein mittleres Molekulargewicht (\bar{M}_w) von 10 000 bis 500 000 besitzen.
9. Verdickerkombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mischungen von Hydroxyethylcelluloseethern und/oder Ethylhydroxyethylcelluloseethern (Komponente I) mit nichtionischen Tensiden (Komponente IIa) oder anionischen Tensiden (Komponente IIb) enthalten.

10. Baustoffprodukte enthaltend eine Verdickerkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Baustoffprodukte nach Anspruch 10, enthaltend 0,01 bis 2, bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse des Baustoffproduktes, der Verdickerkombination.
12. Verwendung der Verdickerkombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Baustoffprodukten, insbesondere Baustoffprodukten auf Basis Gips, Gips-Kalk, Kalk-Zement oder Zement und Farben, bevorzugt Dispersionsfarben.

Claims

1. A thickener combination for building products, comprising at least one nonionic cellulose ether soluble in water or aqueous surfactant solutions (component I), which is substituted by at least one hydrocarbon radical having from 8 to 36 carbon atoms, and, as component II, from 0.05 to 10% by weight, based on the total weight of the components I and II, of

a) at least one nonionic surfactant of the formula



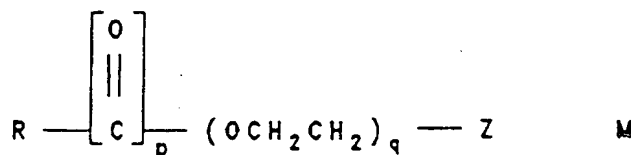
in which

R is C₈-C₂₂-alkyl, C₈-C₂₂-alkenyl or C₈-C₁₂-alkaryl,
A is the group OCH₂CH₂ or OCH(CH₃)CH₂, and
n is a number from 1 to 8

or

b) at least one anionic surfactant comprising

b1) at least one ethersulfate, ethersulfonate, ethercarboxylate and/or isethionate of the formula



in which

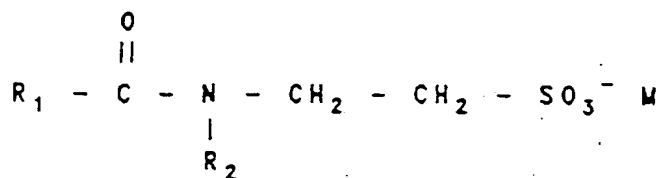
R is C₈-C₂₂-alkyl or C₈-C₂₂-alkenyl or C₈-C₁₂-alkaryl,
Z is a group of the formula OSO₃[⊖], SO₃[⊖] or OCO₂[⊖],
M is an alkali metal ion or triethanolammonium ion,
p is either 0 or 1, and
q is a number from 1 to 5

or

b2) at least one olefinsulfonate sodium salt, a primary or secondary alkanesulfonate or a primary or secondary alkylarylsulfonate

or

b3) at least one tauride and/or methyltauride of the formula



in which

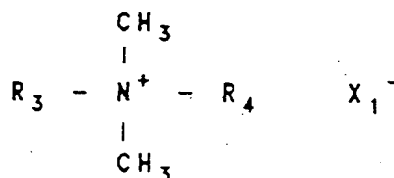
R₁ is C₈-C₁₈-alkyl or C₈-C₁₈-alkenyl,

R₂ is hydrogen or methyl, and

M is an alkali metal cation or triethanolammonium ion

or

c) at least one cationic surfactant of the formula



in which

R₃ is C₈-C₂₀-alkyl,

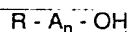
R₄ is hydrogen, methyl, benzyl or C₈-C₂₀-alkyl, and

X₁⁻ is a halide ion, acetate ion, lactate ion or methylsulfate ion

or

d) at least one naphthalenesulfonic acid/formaldehyde condensation product.

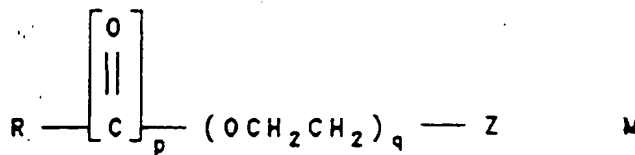
2. A thickener combination as claimed in claim 1, wherein in the nonionic surfactant of the formula



R is C₁₁-C₁₈-alkyl, C₁₁-C₂₂-alkenyl and

n is a number from 2 to 5,

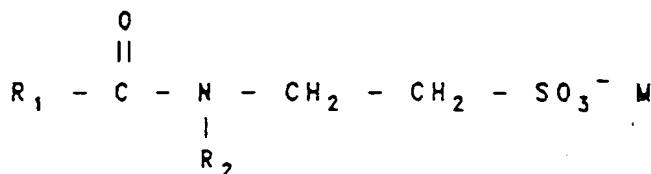
in the ethersulfate, ethersulfonate, ethercarboxylate and/or isethionate of the formula



R is C₁₁-C₁₈-alkyl or C₁₁-C₂₂-alkenyl and

q is a number from 2 to 3,

in the tauride and/or methyltauride of the formula



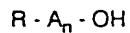
R_1 is C_{11} - C_{18} -alkyl or C_{11} - C_{18} -alkenyl.

3. A thickener combination as claimed in claim 1 or 2, wherein the cellulose ethers (component I) used are nonionic cellulose ethers soluble to at least 1% by weight in water at 20°C.
4. A thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the cellulose ether possesses a methyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl or ethylhydroxyethyl substitution, preferably a hydroxyethyl or ethylhydroxyethyl substitution (= cellulose ether substrate) and a further substitution by at least one hydrocarbon radical having from 10 to 24 carbon atoms in an amount between 0.2% by weight and 5% by weight, based on the cellulose ether substrate.
5. A thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the further substituents of the cellulose ether substrate are derived from C_8 - C_{36} -alkyl halides, C_8 - C_{36} -alkylaryl halides, C_8 - C_{36} -alkyl epoxides, C_8 - C_{36} -alkylaryl glycidyl ethers or C_8 - C_{36} -alkyl glycidyl ethers.
6. A thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the cellulose ethers used are hydroxyethyl-cellulose ethers having a molar degree of substitution MS(EO) of from 1.5 to 3.3 and an average degree of substitution AS(EO) of from 0.8 to 2.2.
7. A thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the cellulose ethers used are ethylhydroxyethylcellulose ethers having a molar degree of substitution AS(ethyl) of from 0.5 to 1.5, a molar degree of substitution MS(EO) of from 0.5 to 2.8 and an average degree of substitution AS(EO) of from 0.5 to 2.0.
8. A thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein the cellulose ethers (component I) possess an average molecular weight (\overline{M}_w) of from 10,000 to 500,000.
9. A thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 8, which comprises a mixture of hydroxyethylcellulose ethers and/or ethylhydroxyethylcellulose ethers (component I) with nonionic surfactants (component IIa) or anionic surfactants (component IIb).
10. A building product comprising a thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 9.
11. A building product as claimed in claim 10, comprising from 0.01 to 2, preferably from 0.02 to 1, % by weight, based on the dry mass of the building product, of the thickener combination.
12. Use of a thickener combination as claimed in any one of claims 1 to 9 in building products, in particular building products based on plaster, plaster/lime, lime/cement or cement, and paints, preferably dispersion paints.

Revendications

1. Combinaison d'agents épaississants pour des produits de construction, contenant au moins un éther de cellulose non ionique, soluble dans l'eau ou dans des solutions aqueuses d'agents tensioactifs (composant I), qui est substitué avec au moins un groupe hydrocarboné ayant 8 à 36 atomes de carbone, et comme composant II 0,05 à 10% en poids, par rapport au poids global des composants I et II,

a) d'au moins un agent tensioactif non ionique de formule

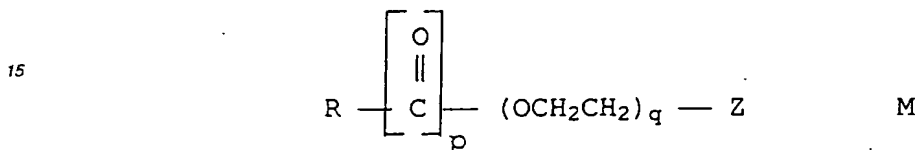


dans laquelle

- 5 R représente un groupe alkyle en C₈-C₂₂, alcényle en C₈-C₂₂ ou alcaryle en C₈-C₁₂,
 A représente le groupe OCH₂CH₂ ou OCH(CH₃)CH₂ et
 n représente un nombre de 1 à 8

ou

- 10 b) d'au moins un agent tensioactif anionique, constitué :
 b₁) d'au moins un éthersulfate, éthersulfonate, éthercarboxylate et/ou iséthionate de formule



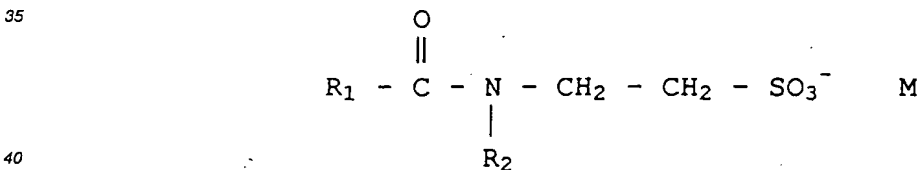
20

dans laquelle

- R représente un groupe alkyle en C₈-C₂₂ ou alcényle en C₈-C₂₂ ou alcaryle en C₈-C₁₂,
 Z représente un groupe de formule OSO₃⁻, SO₃⁻ ou OCO₂⁻,
 25 M représente un ion de métal alcalin ou un ion triéthanolammonium,
 p représente soit 0 ou 1 et
 q un nombre de 1 à 5

ou

- 30 b₂) d'au moins un sel de Na d'oléfine-sulfonate, un alcanesulfonate primaire ou secondaire ou un alkylarylsul-
 fonate primaire ou secondaire,
 ou
 b₃) d'au moins un aminoéthylsulfonate et/ou méthylaminoéthylsulfonate de formule



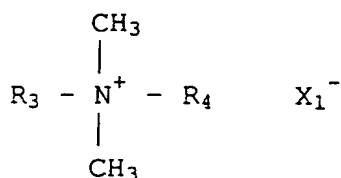
dans laquelle

- 45 R₁ représente un groupe alkyle en C₈-C₁₈ ou alcényle en C₈-C₁₈,
 R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et
 M un ion de métal alcalin ou un ion triéthanolammonium,

ou

- 50 c) d'au moins un agent tensioactif cationique de formule

55



dans laquelle

R_3 représente un groupe alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$,

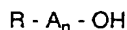
R_4 représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, benzyle ou alkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ et

X_1^- représente un ion halogène, acétate, lactate ou méthylsulfate

ou

d) d'au moins un produit de condensation acide naphthalènesulfonique-formaldéhyde.

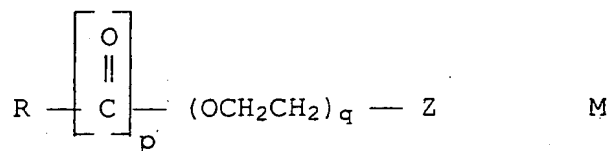
2. Combinaison d'agents épaississants selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans l'agent tensioactif non ionique de formule



R représente un groupe alkyle en $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$, alcényle en $\text{C}_{11}\text{-C}_{22}$ et

n représente un nombre de 2 à 5,

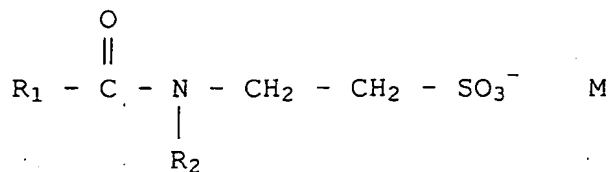
en ce que, dans l'éthersulfate, l'éther sulfonate, l'éthercarboxylate et/ou l'iséthionate de formule



R représente un groupe alkyle en $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$ ou alcényle en $\text{C}_{11}\text{-C}_{22}$ et

q représente un nombre de 2 à 3,

en ce que, dans l'aminoéthylsulfonate et/ou méthylaminoéthylsulfonate de formule



R_1 représente un groupe alkyle en $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$ ou alcényle en $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$.

3. Combinaison d'agents épaississants selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'on utilise comme éther de cellulose (composant I) des éthers de cellulose non ioniques, solubles, au moins jusqu'à 1% en poids dans l'eau à 20°C.

4. Combinaisons d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que l'éther de cellulose possède une substitution par un groupe méthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle ou éthylhydroxyéthyle, de préférence une substitution par un groupe hydroxyéthyle ou éthylhydroxyéthyle (= substrat d'éther de cellulose) et une autre substitution par au moins un groupe hydrocarboné ayant 10 à 24 atomes de carbone, en une quantité entre 0,2% en poids et 5% en poids, par rapport au substrat d'éther de cellulose.
5. Combinaison d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les autres substituants du substrat d'éther de cellulose dérivent d'halogénures d'alkyle en C_8-C_{36} , d'halogénures d'alkylaryle en C_8-C_{36} , d'alkylépoxydes en C_8-C_{36} , d'éthers d'alkylarylglycidyle en C_8-C_{36} ou d'éthers d'alkylglycidyle en C_8-C_{36} .
6. Combinaisons d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'on utilise comme éther de cellulose un éther d'hydroxyéthylcellulose avec un degré de substitution molaire $MS(EO)$ de 1,5 à 3,3 et un degré de substitution moyen $DS(EO)$ de 0,8 à 2,2.
7. Combinaisons d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'on utilise comme éther de cellulose un éther d'éthylhydroxyéthylcellulose avec un degré de substitution molaire $DS(éthyle)$ de 0,5 à 1,5, un degré de substitution molaire $MS(EO)$ de 0,5 à 2,8 et un degré de substitution moyen $DS(EO)$ de 0,5 à 2,0.
8. Combinaisons d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que les éthers de cellulose (composant I) possèdent une masse moléculaire (M_w) de 10 000 à 500 000.
9. Combinaisons d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles contiennent des mélanges d'éthers d'hydroxyéthylcellulose et/ou d'éthers d'éthylhydroxyéthylcellulose (composant I) avec des agents tensioactifs non ioniques (composant IIa) ou des agents tensioactifs anioniques (composant IIb).
10. Produits de construction contenant une combinaison d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 9.
11. Produits de construction selon la revendication 10, contenant 0,01 à 2, de préférence 0,02 à 1% en masse, par rapport à la masse sèche du produit de construction, de la combinaison d'agents épaississants.
12. Utilisation des combinaisons d'agents épaississants selon l'une des revendications 1 à 9 dans des produits de construction, en particulier des produits de construction à base de plâtre, de plâtre-chaux, de ciment à la chaux, ou de ciment et de peintures, de préférence des peintures au latex.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.